

ANODIC OXIDATION TREATMENT OF MG AND MG ALLOY

Publication number: JP6264292 (A)

Publication date: 1994-09-20

Inventor(s): SATO FUMIHIRO

Applicant(s): KOBE STEEL LTD

Classification:

- international: C25D11/30; C25D11/02; (IPC1-7): C25D11/30

- European:

Application number: JP19920234257 19920810

Priority number(s): JP19920234257 19920810

Abstract of JP 6264292 (A)

PURPOSE:To make treated Mg and Mg alloy free from defects in the coating films and excellent in corrosion resistance. **CONSTITUTION:**At the time of treatment, Mg and Mg alloy are anodically oxidized with a treating soln. prepd. by adding one or more kinds of Al salts to an aq. soln. contg. a dichromate and ammonium hydrogen-fluoride. The treating soln. may further contain one or more kinds of compds. selected from phosphoric acid and phosphates.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-264292

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 2 5 D 11/30

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-234257

(22)出願日 平成4年(1992)8月10日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 佐藤文博

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 弁理士 丸本 良久

(54)【発明の名称】 MgおよびMg合金の積極酸化処理方法

(57)【要約】

【構成】重クロム酸塩および弗化水素アンモニウムの水溶液に、アルミニウム塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有する処理液により、MgおよびMg合金の積極酸化を行う処理方法であり、また、この処理液には硝酸および硝酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有させることができる。

【効果】処理されたMgおよびMg合金は、皮膜には欠陥部の存在がなく、かつ、耐蝕性に優れているものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重クロム酸塩および弗化水素アンモニウム
の水溶液に、アルミニウム塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有する処理液により、MgおよびMg合金の陽極酸化を行うことを特徴とするMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法。

【請求項2】重クロム酸塩および弗化水素アンモニウム
の水溶液に、アルミニウム塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有し、さらに、燐酸および燐酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有する処理液により、MgおよびMg合金の陽極酸化を行うことを特徴とするMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明はMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法に関し、さらに詳しくは、MgおよびMg合金の表面に高耐食性の陽極酸化皮膜を形成するためのMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】一般的に、MgおよびMg合金は、実用金属の中でも特に軽量であり、比強度がアルミニウムおよび鋼等よりも大きいという特色を有しており、航空宇宙機器の構造材料や部品の軽量化および省エネルギー等のために使用されている。さらに、最近になって、電気部品、コンピュータ部品、自動車関連の部品等に用途が拡大して来ている。

【0003】しかしながら、MgおよびMg合金は、実用金属の中でも科学的に最も活性であり、耐食性に著しく劣っているため、クロメート処理、燐酸塩処理等の化成処理、陽極酸化処理および塗装することが一般的に実施されている。

【0004】しかし、化成処理ではその皮膜が薄く充分に防錆効果を発揮することができず、また、最も高耐食性を確保することができると言われている塗装においては、塗装下地となる燐酸塩処理では耐食性および密着性が不十分であり、高湿度および高温環境下においては充分な耐食性が得られず、さらに、クロメート処理では、密着性には比較的優れているけれども、6価クロム廃液処理に問題があり、環境問題においてクロメート処理を使用することは非常に困難である。

【0005】これに対して、陽極酸化処理方法は、耐食性においては塗装よりも劣るけれども、低コスト、簡便さ、複雑形状や異形打等のつき回り性や皮膜の硬さ（耐疵つき性）の点において優れている。

【0006】そして、従来における陽極酸化処理方法としては、重クロム酸塩と弗化水素アンモニウムとの水溶液を使用するのが主流であるが、陽極酸化処理皮膜はポーラスであるため、処理後に封孔処理を行うことが必須である。

【0007】しかしながら、この封孔処理のよっても微細孔を完全に塞ぐことはできず、ピンホールが残存する

ことは避けられず、長期間の耐食性を確保するという点に関しては塗装処理より劣るという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記に説明したように、MgおよびMg合金の耐食性を付与するための種々の処理方法、特に、陽極酸化処理方法における問題点を解決するために、本発明者が鋭意研究を行い、検討を重ねた結果、腐蝕減量、耐孔蝕性を改善した高耐食性を有するMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法を開発したのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法は、重クロム酸塩および弗化水素アンモニウムの水溶液に、アルミニウム塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有する処理液により、MgおよびMg合金の陽極酸化を行うことを特徴とするMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法を第1の発明とし、重クロム酸塩および弗化水素アンモニウムの水溶液に、アルミニウム塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有し、さらに、燐酸および燐酸塩の中から選ばれた1種または2種以上を含有する処理液により、MgおよびMg合金の陽極酸化を行うことを特徴とするMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法を第2の発明とする2つの発明よりなるものである。

【0010】本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法について、以下詳細に説明する。

【0011】重クロム酸塩および弗化水素アンモニウムの水溶液を使用して、陽極酸化処理を行うと、 Cr_2O_3 、 MgF_2 を主成分とするセラミックス状の無機物皮膜を形成するものであり、そして、さらに、アルミニウム塩の中から選んだ1種または2種以上を含有させることによって、無機物皮膜のピンホールを削減することができ、より緻密化することができ、高耐食性が得られるものである。

【0012】重クロム酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられ、含有量は、 $50 \sim 150 \text{ g/l}$ であり、そして、 $70 \sim 135 \text{ g/l}$ の範囲が良好である。この量が 50 g/l 未満では充分な耐食性が得られず、また、 150 g/l を越えると耐食性の改善効果は飽和してしまう。

【0013】弗化水素アンモニウムの含有量は、 $150 \sim 400 \text{ g/l}$ とするのがよいが、 $250 \sim 350 \text{ g/l}$ の範囲が良好である。そして、 150 g/l 未満では充分な耐食性を得ることができず、また、 400 g/l を越えると耐食性は飽和してしまう。

【0014】アルミニウム塩としては、硫酸アルミニウム、燐酸アルミニウム、塩化アルミニウム等を挙げることができ、重クロム酸塩、弗化水素アンモニウムの酸性溶液に溶解することができるとなれば何れのアルミニウム塩でもよい。

【0015】このアルミニウム塩の含有量は、 15 g/l 以上飽和する量まで良いが、特に、 15 g/l 以上 70 g/l 未満とするのがよく、 15 g/l 未満では皮膜が緻密ではなく高耐蝕性が得られず、また、 70 g/l を越えると効果は飽和してしう。

【0016】さらに、高耐蝕性を得るために磷酸および磷酸塩の中から選んだ1種または2種以上を含有させることができ、磷酸塩としてはナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。これらの含有量として総計の PO_4^{3-} 換算で、 $0.7\sim 1.5\text{ mol/l}$ である。含有量が 0.7 mol/l 未満では耐蝕性を改善する効果は少なく、また、 1.5 mol/l を越えると皮膜組成が変化して、逆に耐蝕性を低減するようになる。

【0017】本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法において、使用することが可能な金属としては、MgおよびMg合金であれば特に制約はないものであり、砂型、金型、ダイカスト等の製造方法にも制限はない。また、AZ、EZ、QZ等の規格合金、または、高温強度を改良するために微量の元素を含有させたMg合金をも使用することが可能である。

【0018】本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法における処理条件としては、処理液温度は $20^\circ\text{C}\sim$ 沸騰温度、電流密度 $0.5\sim 5.0\text{ A/dm}^2$ であり、処理液温度が $60\sim 90^\circ\text{C}$ 、電流密度 $2\sim 3\text{ A/dm}^2$ の場合には好結果が得られる。

【0019】そして、この処理液温度が 20°C 未満では皮膜形成反応が遅く、また、処理液温度が高すぎると水の蒸発が激しくなり、処理液の組成保持が困難となり、電流密度が 0.5 A/dm^2 未満では皮膜形成反応が遅く、かつ、皮膜の成長において欠陥部が形成され易く、また、電流密度が 5.0 A/dm^2 を越えると皮膜の欠陥部が形成され易く、高耐蝕性を得ることができない。電

流印加方法は直流、交流の何れでもよい。

【0020】なお、本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法により、陽極酸化皮膜を形成させた後、珪酸塩溶液に浸漬することにより、さらに耐蝕性は向上するのである。

【0021】

【実施例】本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法の実施例を比較例と共に説明する。

【0022】

【実施例】Mg合金は、通常使用されているAZ91D-Fダイカスト材($150\times 70\times 5\text{ mm}$)を、表面の銹造面をフライス盤により除去した後、表1に示す組成の陽極酸化処理液を使用して、処理液温度 70°C 、電流密度 2.0 A/dm^2 (直流)の条件により処理を行い、温度 80°C のメタ珪酸ナトリウム 30 g/l 含有の水溶液に 500 秒間浸漬して封孔処理を行った。

【0023】次に、このようにして処理されたMg合金の耐蝕性は、 $100\times 50\text{ mm}$ に試験面積を被覆して、塩水噴霧試験を 200 時間実施した後、クロム酸溶液中において腐蝕生成物を除去して、最大孔蝕深さを求めた。この最大孔蝕深さは試験面積を9分割し、各面積内の最大孔蝕深さを求め、極値解析法を使用して類推される最大孔蝕深さを求めた。再帰期間は 500 とした。最大孔蝕深さが未処理材の $1/4$ 以下のものを○、 $1/3$ 以下のものを△、それより多いものを×として判断を行った。そして、表1から本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法により得られたMgおよびMg合金は、比較例に比して格段に優れた耐蝕性を有していることが分かる。

【0024】

【表1】

No	重クロム 酸ナトリ ウム	弗化水素 アンモニ ウム	硫酸アル ミニウム	硝酸アル ミニウム	硝酸	磷酸三ナ トリウム	耐蝕性
1	100g/l	300g/l	21g/l	-	-	-	○
2	100g/l	300g/l	50g/l	-	-	-	○
3	100g/l	300g/l	-	32g/l	-	-	○
4	100g/l	300g/l	17g/l	23g/l	-	-	○
5	125g/l	280g/l	45g/l	-	0.9m/l	-	◎
6	90g/l	350g/l	37g/l	-	1.0m/l	0.3m/l	◎
7	130g/l	350g/l	43g/l	25g/l	0.9m/l	-	◎
8	130g/l	350g/l	43g/l	25g/l	0.9m/l	0.4m/l	◎
1	-	-	-	-	-	-	×
2	100g/l	300g/l	-	-	-	-	×
3	90g/l	350g/l	10g/l	2g/l	-	-	×
4	120g/l	270g/l	7g/l	-	0.3m/l	0.2m/l	×

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るMgおよびMg合金の陽極酸化処理方法は上記の組成である

から、処理されたMgおよびMg合金は、皮膜には欠陥部の存在がなく、かつ、耐蝕性に優れているという効果を有するものである。